

R. Haubner*, S. Strobl, G. Ball, P. Linhardt, M. V. Biezma

Effects of heat treatment on the microstructure and corrosion behavior of manganese aluminum bronzes

Auswirkungen von Wärmebehandlungen von Mangan-Aluminium-Bronzen auf Gefüge und Korrosionsverhalten

Received: 28.05.2024

Accepted: 06.06.2024

Translation: V. Müller

Eingegangen: 28.05.2024

Angenommen: 06.06.2024

Abstract

Due to a much lower nickel content, manganese aluminum bronzes (MAB) are a cost-effective alternative to nickel aluminum bronzes (NAB). When the material is processed, different microstructures are observable in the material which have an impact on the corrosion resistance of MAB alloys.

MAB samples were annealed at 900 °C and quenched in water. After that, annealing treatments at 600, 500, 400 and 300 °C for up to

Kurzfassung

Mangan-Aluminium-Bronze (MAB) ist aufgrund des viel geringeren Nickelgehalts eine kostengünstigere Alternative zu Nickel-Aluminium-Bronze (NAB). Bei der Werkstoffverarbeitung treten unterschiedliche Gefüge im Werkstoff auf, welche die Korrosionsbeständigkeit von MAB-Legierungen beeinflussen.

MAB-Proben wurden bei 900 °C gegläht und in Wasser abgeschreckt. Danach wurden Glühungen bei 600, 500, 400 und 300 °C für bis zu 24 h

Authors:

***Corresponding author: Roland Haubner** Technische Universität Wien, Wien, Austria;
E-Mail: roland.haubner@tuwien.ac.at

Susanne Strobl, Günther Ball, Paul Linhardt Technische Universität Wien, Wien, Austria
Maria Victoria Biezma Universidad de Cantabria, Santander, Spanien

24 h were performed and the samples were again quenched in water. Metallographic sections were prepared from all samples and potentiostatic corrosion tests at different potentials were performed in synthetic seawater.

It was found that the sample annealed at 900 °C and quenched in water as well as those samples which underwent a second annealing treatment at low temperatures for shorter times exhibited a greater corrosion tendency than those undergoing a second annealing treatment at higher temperatures.

X-ray diffraction measurements revealed that phase transformations and changes in grain size occurred during the annealing treatments. The increase in corrosion resistance as a result of annealing at higher temperatures is probably due to the strong intergrowth of the phases that are formed.

Keywords: *Manganese aluminum bronze, corrosion, heat treatment*

1 Introduction

Bronzes also exhibit excellent corrosion resistance in seawater and are frequently used in applications where corrosion, erosion and cavitation may be an issue. Typical examples include marine propellers, pumps and turbines in hydroelectric power plants. For these types of applications, the use of high-quality nickel aluminum bronzes (NAB) or manganese aluminum bronzes (MAB) is a sensible choice [1, 2].

Due to their complex alloy composition, these bronzes have a multi-phase structure which also has an impact on their corrosion behavior [3]. NABs have been the subject of numerous studies [4–6] unlike MABs [7, 8]. The microstructures of those bronzes mainly consist of three easily distinguishable phases (α , β and κ). The phases α and β form the matrix in which the κ phase is em-

durchgeführt und abermals in Wasser abgeschreckt. Von allen Proben wurden metallographische Schlitte angefertigt und potentiostatische Korrosionstests bei unterschiedlichen Potentialen, in künstlichem Meerwasser durchgeführt.

Es wurde festgestellt, dass bei der bei 900 °C geglühten und abgeschreckten Probe, sowie jenen Proben die bei niedrigen Temperaturen und kürzeren Zeiten nachgeglüht wurden, eine stärkere Korrosionsneigung besteht, als bei den bei höheren Temperaturen nachgeglühten Proben.

Röntgenbeugung-Messungen haben ergeben, dass es während der Temperungen zur Umwandlung von Phasen kommt und dabei auch die Korngrößen verändert werden. Die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit durch Tempern bei höheren Temperaturen ist vermutlich auf die starke Verwachsung der gebildeten Phasen zurückzuführen.

Schlagwörter: *Mangan-Aluminium-Bronze, Korrosion, Wärmebehandlung*

1 Einleitung

Bronzen weisen auch in Meerwasser eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit auf und werden häufig in jenen Anwendungen eingesetzt, bei denen Korrosion, Erosion und Kavitation auftreten können. Typische Beispiele sind Schiffspropeller, Pumpen und Turbinen in Wasserkraftwerken. Für solche Anwendungen ist der Einsatz hochwertiger Nickel-Aluminium-Bronze (NAB) oder Mangan-Aluminium-Bronze (MAB) sinnvoll [1, 2].

Aufgrund der komplexen Legierungszusammensetzung weisen diese Bronzen eine mehrphasige Struktur auf, die sich auch auf das Korrosionsverhalten auswirkt [3]. Zu NAB gibt es bereits zahlreiche Studien [4–6], weniger jedoch zu MAB [7, 8]. Die Mikrostrukturen dieser Bronzen bestehen hauptsächlich aus drei leicht unterscheidbaren Phasen (α , β und κ). Die Phasen α und β bilden die Matrix, in wel-

bedded. Heat treatments can be used to not only influence phase fractions, but also their size, geometry and distribution [7, 9, 10].

Based on the phase diagram (Figure 1) [5] it is expected that the amount of α phase will increase at 900 °C and that more β phase will form again during annealing treatments at lower temperatures. No significant changes are expected to occur in the κ phase.

2 Experimental procedure

For the experiments, an MAB of the type CuMn12Al7Fe4Ni2 (analysis in wt.% according to the supplier: 72 % Cu, 12 % Mn, 7 % Al, 4 % Fe, 2 % Ni, 2 % Zn, 0.08 Si, 0.02 Pb, 0.01 Sn) was used.

Heat treatments: For the heat treatments, MAB pieces sized approx. $2 \times 2 \times 10 \text{ cm}^3$ were used. Heat treatment was performed in ceramic boats and the MAB pieces were embedded in graphite powder to prevent

che die κ -Phase eingebettet ist. Durch Wärmebehandlungen ist es möglich, die Phasenanteile, aber auch deren Größe, Geometrie und Verteilung zu beeinflussen [7, 9, 10].

Auf Grundlage des Phasendiagramms (Bild 1) [5] ist zu erwarten, dass sich bei 900 °C der Anteil an α -Phasen erhöht und bei Temperaturen bei niedrigeren Temperaturen sich wieder mehr β -Phase bildet. Die κ -Phase sollte keine größeren Änderungen erfahren.

2 Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchungen wurde eine MAB vom Typ CuMn12Al7Fe4Ni2 (Analyse Gew. %, gemäß Hersteller: 72 % Cu, 12 % Mn, 7 % Al, 4 % Fe, 2 % Ni, 2 % Zn, 0,08 Si, 0,02 Pb, 0,01 Sn) verwendet.

Wärmebehandlungen: Für die Wärmebehandlungen wurden etwa $2 \times 2 \times 10 \text{ cm}^3$ große MAB-Stücke verwendet. Die Wärmebehandlung erfolgte in Keramikschiffchen und die MAB-Stücke waren in Graphitpulver eingebettet

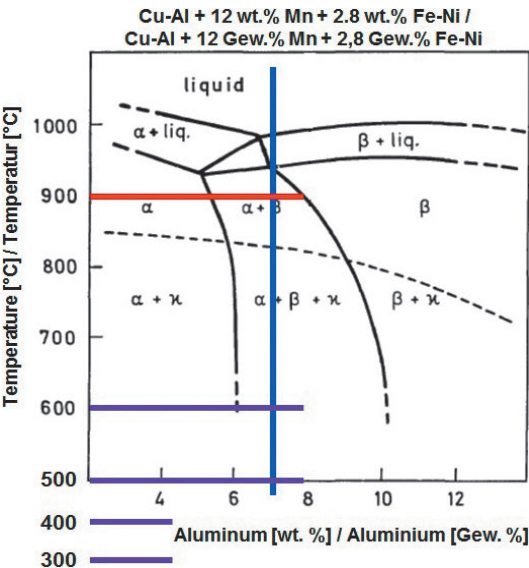


Figure 1: MAB phase diagram indicating the temperatures which were used in the heat treatments (modified according to [3]).

Bild 1: MAB Phasendiagramm mit den eingezeichneten Temperaturen der Wärmebehandlungen (modifiziert nach [3]).

900 °C H ₂ O	900 °C, 60 min, H ₂ O abschrecken / quenching			
+ 45 min, 300 °C	- " -	300 °C	45 min	H ₂ O abschrecken / quenching
+ 24 h, 300 °C	- " -		24 h	H ₂ O abschrecken / quenching
+ 45 min, 400 °C	- " -	400 °C	45 min	H ₂ O abschrecken / quenching
+ 24 h, 400 °C	- " -		24 h	H ₂ O abschrecken / quenching
+ 45 min, 500 °C	- " -	500 °C	45 min	H ₂ O abschrecken / quenching
+ 24 h, 500 °C	- " -		24 h	H ₂ O abschrecken / quenching
+ 45 min, 600 °C	- " -	600 °C	45 min	H ₂ O abschrecken / quenching
+ 24 h, 600 °C	- " -		24 h	H ₂ O abschrecken / quenching

Table 1: Overview of the MAB annealing treatments.

Tabelle 1: Zusammenstellungen der MAB Glühbehandlungen.

oxidation. Variations in the annealing treatments are summarized in Table 1. The first step involved annealing treatment at 900 °C for an hour followed by water-quenching. Then, the samples underwent a second annealing treatment at different temperatures and for different annealing times and were again quenched in water. After that, the pieces were cut to the required sample size (20 × 20 × 5 mm³).

Metallography: The samples were mounted in epoxy resin. After plane grinding (P220), the samples underwent polishing using 9 to 1 µm diamond suspensions. The etchant (NH₄)₂CuCl₄ was used to reveal the microstructures [11]. The different samples were examined using light optical microscopy (LOM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In addition, X-ray diffraction (XRD) was performed on selected samples.

Electrochemical corrosion tests: First, a copper wire was soldered onto the rear of the MAB samples, followed by cold mounting and grinding of the sample surfaces down to mesh size 220. For each test, four

tet, um Oxidation zu vermeiden. Die Variation der Glühbehandlungen ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Als erster Schritt wurden alle Stücke bei für eine Stunde bei 900 °C geglüht und danach in Wasser abgeschreckt. Anschließend erfolgten die weiteren Glühbehandlungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Glühzeiten, wieder gefolgt von Abschrecken in Wasser. Danach wurden die Stücke in die benötigten Probengrößen (20 × 20 × 5 mm³) zerteilt.

Metallographie: Die Proben wurden in Epoxidharz eingebettet. Nach dem Planschleifen (P220) folgten die Polierstufen mit 9 bis 1 µm Diamantsuspensionen. Zur Entwicklung der Mikrostrukturen wurde das Ätzmittel (NH₄)₂CuCl₄ verwendet [11]. Die verschiedenen Proben wurden mittels Lichtmikroskop (LOM), Rasterelektronenmikroskop (REM) energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Bei ausgewählten Proben wurde auch Röntgendiffraktion (XRD) durchgeführt.

Elektrochemische Korrosionstests: An die Rückseite der MAB-Proben wurde zuerst ein Kupferdraht angelötet, gefolgt von Kalteinbettung und Abschleifen der MAB Oberfläche bis zur Korngröße Mesh 220. Je vier solcher kon-

electrically connected samples having undergone the same annealing treatment were used as working electrodes in 3 L of synthetic seawater (SSW) which had been prepared according to the standard DIN 50905-4, section 4.1. A multi-channel potentiostat (Octopoti [12]) was used to polarize the samples to selected potentials (-256, -206, -156, -106 mV_{Ag/AgCl}) [9] and to measure the individual currents over the test time of 72 h. A silver/silver chloride electrode (Ag/AgCl in a saturated KCl solution) was used as the reference electrode and a stainless steel mesh served as the counter electrode.

3 Results and discussion

The annealing treatments performed on the MAB samples are summarized in Table 1. Due to the large amount of data, only those samples will be described which are fundamental to the interpretation of the experiments.

3.1 Microstructural analysis

Figure 2 shows the microstructure of the samples 900 °C H₂O, + 45 min 300 °C and + 24 h 600 °C. In the LOM, the κ phase will always appear white. The uneven distribution of the κ phase is a result of different solidification rates in the cast block which served as the starting material. Signs of dissolution or a new formation of κ phases could not be observed during the heat treatments. The matrix consisting of a mixture of the phases α and β shows primary regions with a diameter of up to 300 μ m. In both the LOM (Figures 2b, 2e, 2h) and SEM images (Figures 2c, 2f, 2i), coarsening of the matrix can be observed.

The EDS element mapping (Figure 3) reveals that Mn and Fe are mainly present in the κ phase and that the edge regions have become enriched in Mn. Al is found throughout the microstructure and Ni generally occurs together with Cu.

taktierter Proben gleicher Temperung wurden als Arbeitselektroden in 3 L synthetisches Meerwasser (SSW) eingebracht, das gemäß der Norm DIN 50905-4, Abschnitt 4.1 zubereitet wurde. Ein Mehrkanal-Potentiostat (Octopoti [12]) wurde verwendet, um die Proben auf ausgewählte Potentiale (-256, -206, -156, -106 mV_{Ag/AgCl}) [9] zu polarisieren und die einzelnen Ströme über die Versuchsdauer von 72 h Zeit zu messen. Eine Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl in gesättigter KCl Lösung) diente als Bezugssystem und ein Gitter aus nichtrostendem Stahl war die Gegenelektrode.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die an den MAB-Proben durchgeführten Glühbehandlungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Aufgrund der großen Datenmenge werden jedoch nur einzelne, für die Interpretation der Versuche notwendige, Proben beschrieben.

3.1 Gefügeuntersuchungen

Bild 2 fasst die Gefüge der Proben 900 °C H₂O, + 45 min 300 °C und + 24 h 600 °C zusammen. Im LOM erscheint die κ -Phase immer weiß. Die ungleichmäßige Verteilung der κ -Phase ist auf die unterschiedliche Erstarrung des als Ausgangsmaterial verwendeten Gussblocks zurückzuführen. Es konnte weder eine Auflösungserscheinung noch eine Neubildung der κ -Phasen bei den Wärmebehandlungen festgestellt werden. Die Matrix, welche aus einer Mischung aus α - und β -Phasen besteht, zeigt primäre Bereiche von bis zu 300 μ m Durchmesser. Sowohl im LOM (Bilder 2b, 2e, 2h) als auch im REM (Bilder 2c, 2f, 2i) ist eine Vergröberung des Gefüges in der Matrix zu erkennen.

In einer EDX-Elementverteilung (Bild 3) ist zu sehen, dass Mn und Fe überwiegend in der κ -Phase vorliegen, wobei es für Mn zu einer Anreicherung in den Randbereichen gekommen ist. Al ist überall im Gefüge vorzufinden. Ni liegt überwiegend gemeinsam mit Cu vor.

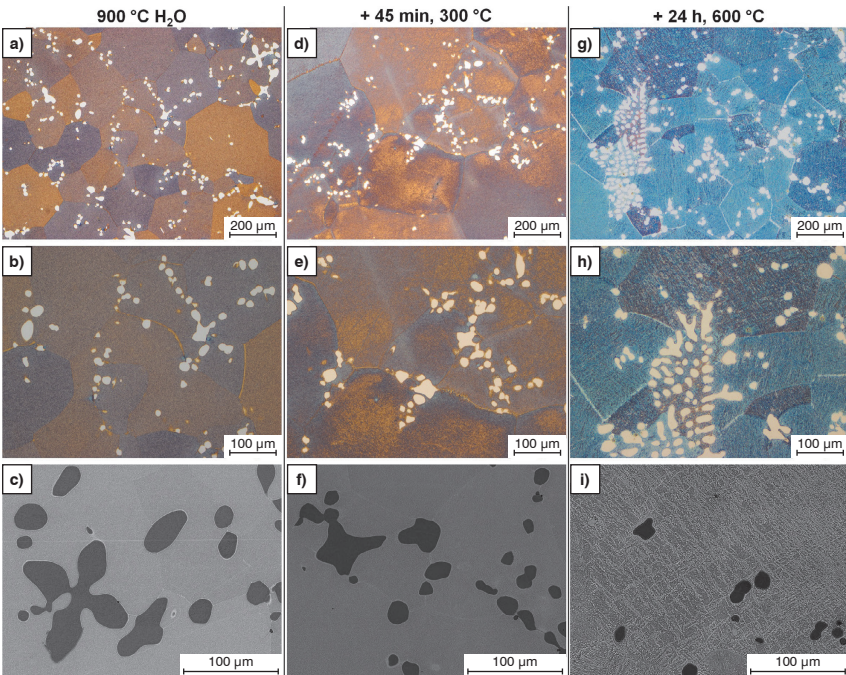


Figure 2a to i: Microstructure of the MAB samples a–c) 900 °C H₂O; d–f) + 45 min, 300 °C; g–i) + 24 h, 600 °C. a, b, d, e, g, h) LOM after etching with (NH₄)₂CuCl₄; c, f, i) SEM.

Bild 2a bis i: Gefüge der MAB-Proben a–c) 900 °C H₂O; d–f) + 45 min, 300 °C; g–i) + 24 h, 600 °C. a, b, d, e, g, h) LOM nach (NH₄)₂CuCl₄ Ätzung; c, f, i) REM.

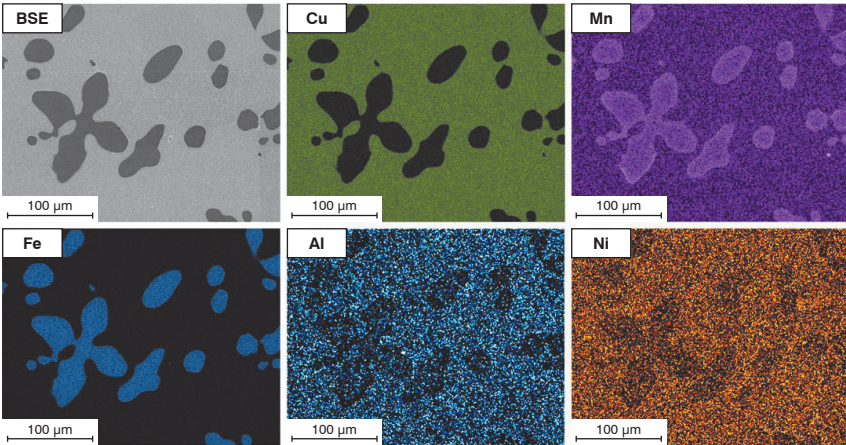


Figure 3: SEM-EDS element mapping of the MAB sample 900 °C H₂O.

Bild 3: REM-EDX Elementverteilung der MAB-Probe 900 °C H₂O.

3.2 Potentiostatic measurements

Measurement data from potentiostatic tests performed on selected heat-treated samples are summarized in Figure 4.

The initial state is represented by sample 900 °C H₂O. As can be seen, the measured current and thus the corrosion rate will rise with increasing potential: The current is highest at -106 mV_{Ag/AgCl} and lower by over two orders of magnitude at -256 mV_{Ag/AgCl}. A large jump between the currents is observed between -206 and -156 mV_{Ag/AgCl}.

When comparing these measured values with those of the samples heat-treated at 300 °C, it will be found that the corrosion currents of the two more positive potentials decrease with increasing annealing time. With higher heat treatment temperatures, the currents at -106 and -156 mV_{Ag/AgCl} decline more and more and the currents at the 4 potentials eventually converge. This means that the corrosion tendency can be lowered by performing an appropriate heat treatment and

3.2 Potentiostatische Messungen

Messdaten potentiostatischer Versuche von ausgewählten Wärmebehandlungen sind in Bild 4 zusammengestellt.

Den Ausgangszustand stellt die Probe 900 °C H₂O dar und man erkennt, dass der gemessene Strom und somit die Korrosionsgeschwindigkeit mit steigendem Potential zunimmt, -106 mV_{Ag/AgCl} am höchsten ist und bei -256 mV_{Ag/AgCl} um über 2 Größenordnungen niedriger, wobei zwischen -206 und -156 mV_{Ag/AgCl} ein großer Sprung zu beobachten ist.

Vergleicht man diese Messwerte mit jenen der Wärmebehandlungen bei 300 °C, so stellt man fest, dass die Korrosionsströme der beiden positiveren Potentialen mit zunehmender Temperungszeit geringer werden. Mit steigender Wärmebehandlungstemperatur sinken die Ströme bei -106 und -156 mV_{Ag/AgCl} immer weiter ab und zuletzt gleichen sich die Ströme bei den 4 Potentialen an. Das bedeutet, dass die Korrosionsneigung durch eine entsprechende Wärmebehandlung verringert werden kann und

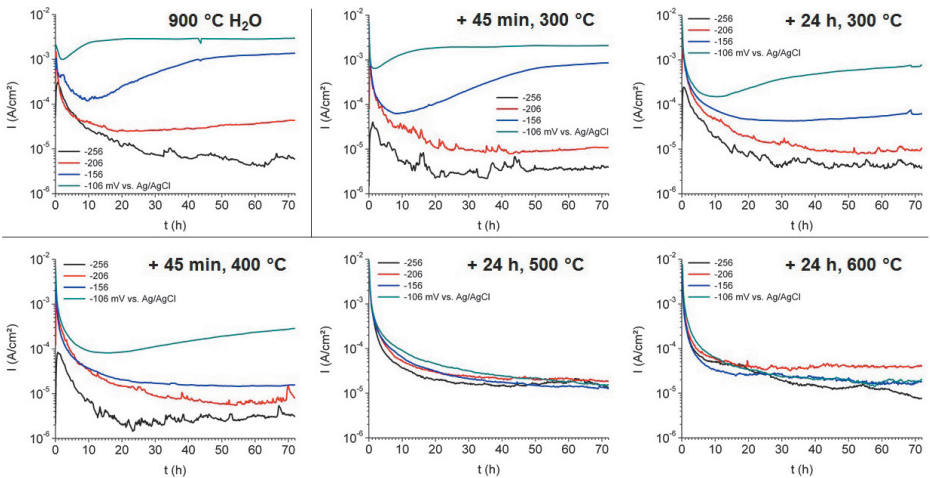


Figure 4: Results of the potentiostatic measurements in seawater performed on selected MAB samples.

Bild 4: Ergebnisse der potentiostatischen Messungen in Meerwasser von ausgewählten MAB-Proben.

that it will be largely unaffected by the potential in the observed potential range.

Transverse sections of the samples 900°C H_2O -206 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, 900°C H_2O -156 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ and 900°C H_2O -106 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ were prepared (Figure 5). At a low current flow, only very little loss of material is observed accordingly (900°C H_2O -206 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, Figure 5a, b). At a slightly higher potential, and thus a higher current, clear signs of corrosion can already be observed at the surface (900°C H_2O -156 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, Figure 5c, d). The sample 900°C H_2O -106 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (Figure 5e, f) already exhibits a completely corroded layer at the surface.

The corrosion mechanism observed in these samples is selective corrosion in the form of dealloying, i. e., the loss of alloying elements. In this case, it is the most less noble component Al that will be dissolved while metallic Cu is left behind or redeposited.

dass sie dann im betrachteten Potentialbereich weitgehend unabhängig vom Potential ist.

Von den Proben 900°C H_2O -206 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, 900°C H_2O -156 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ und 900°C H_2O -106 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ wurden Querschliffe angefertigt (Bild 5). Bei niedrigem Stromfluss ist dementsprechend nur sehr wenig Materialverlust festzustellen (900°C H_2O -206 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, Bild 5a, b). Bei etwas erhöhtem Potential und somit höherem Strom sind bereits deutliche Korrosionserscheinungen an der Oberfläche erkennbar (900°C H_2O -156 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, Bild 5c, d). Bei Probe 900°C H_2O -106 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (Bild 5e, f) ist bereits eine durchgehend korrodierte Schicht an der Oberfläche zu sehen.

Der hier beobachtete Korrosionsmechanismus stellt selektive Korrosion in der Form von Dealloying, also dem Verlust von Legierungselementen dar. In diesem Fall ist es speziell das Al, das als unedelste Komponente herausgelöst wird, während das Cu metallisch zurückbleibt bzw. rückabgeschieden wird.

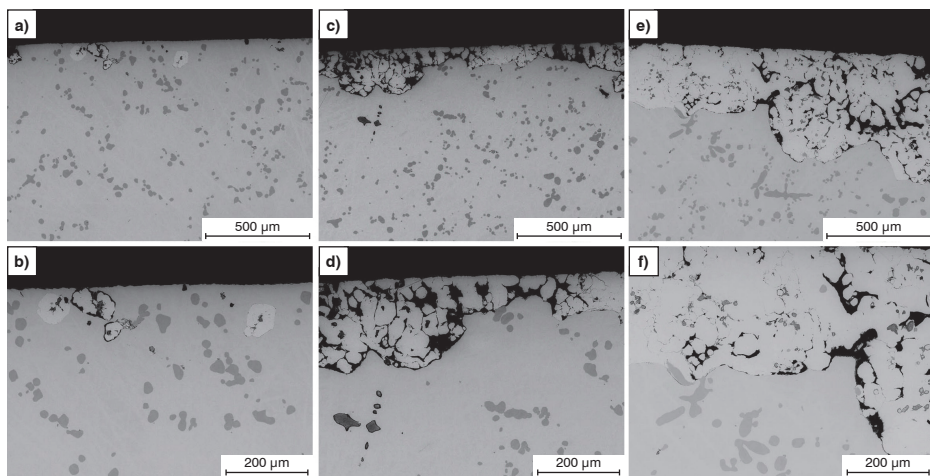


Figure 5a to f: Transverse section of the sample 900°C H_2O after potentiostatic measurement. a, b) -206 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; c, d) -156 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; e, f) -106 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$

Bild 5a bis f: Querschliffe der Probe 900°C H_2O nach der potentiostatischen Messung. a, b) -206 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; c, d) -156 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$; e, f) -106 $\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$

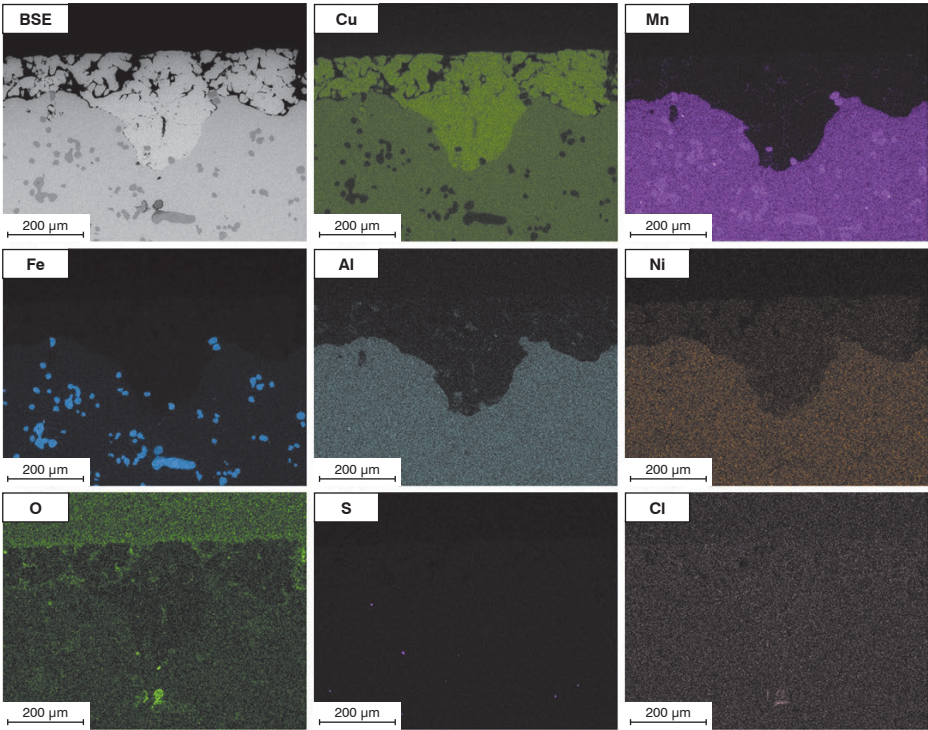


Figure 6: EDS element mapping of the transverse section of the sample 900 °C H₂O, -106 mV_{Ag/AgCl}
Bild 6: EDX Elementverteilung am Querschnitt der Probe 900 °C H₂O, -106 mV_{Ag/AgCl}

This is illustrated by an EDS element mapping of the transverse section (Figure 6): The corrosion layer has become enriched in copper while the amounts of Al and Mn are significantly reduced. That fact that the corroded layer only contains little O suggests that the oxidized Al has been removed and that Cu is present in metallic form. Cl and S which might originate from the seawater (chloride and sulfate) were not detected.

Figure 7 shows two additional examples of attack. At low corrosion rates, it seems that the κ phase will be attacked preferentially (Figure 7c, d). At higher corrosion rates (Figure 7a, b), the matrix (preferentially the β

Eine EDX-Elementverteilung des Querschnitts zeigt dies anschaulich (Bild 6): Kupfer ist in der Korrosionsschicht angereichert, Al und Mn deutlich verringert. Daran, dass in der korrodierten Schicht nur wenig O vorliegt erkennt man, dass das oxidierte Al abtransportiert wurde und das Cu metallisch vorliegt. Cl und S, welche aus dem Meerwasser stammen könnten (Chlorid und Sulfat), wurden nicht nachgewiesen.

Zwei weitere Beispiele zu Angrifferscheinungen sind in Bild 7 zu sehen. Bei niedrigen Korrosionsraten wird anscheinend bevorzugt die κ -Phase angegriffen (Bild 7c, d). Bei höheren Korrosionsraten (Bild 7a, b) wird die Matrix

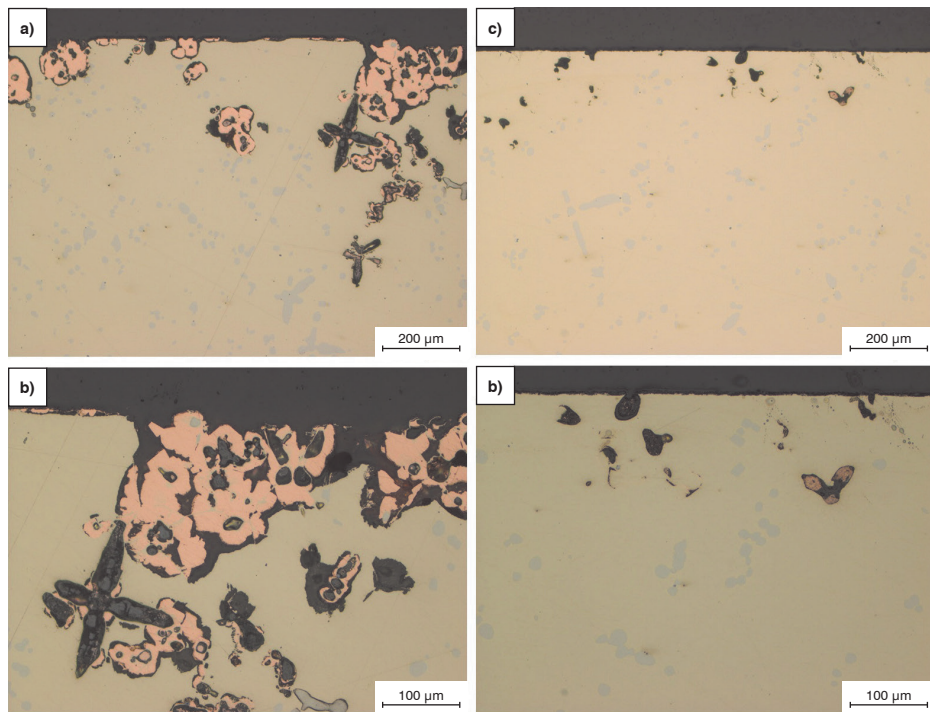


Figure 7a to d: Cross sections after potentiostatic measurements. a, b) + 24 h, 300 °C, -106 mV_{Ag/AgCl}; c, d) + 24 h, 500 °C, -206 mV_{Ag/AgCl}

Bild 7a bis d: Querschnitte nach den potentiostatischen Messungen. a, b) + 24 h, 300 °C, -106 mV_{Ag/AgCl}; c, d) + 24 h, 500 °C, -206 mV_{Ag/AgCl}

phase) will be attacked while the κ phase is still present.

3.3 X-ray diffraction

Since the significant changes in corrosion properties induced by annealing are not reflected by equally significant changes in the metallographic sections, X-ray diffraction was used to determine the phases present (Figure 8).

However, the interpretation of the diffraction patterns proved somewhat difficult since in a technical MAB alloy, the present solid so-

(bevorzugt die β -Phase) angegriffen, wobei die κ -Phase noch vorliegt.

3.3 Röntgenbeugung

Da die ausgeprägte Veränderung der Korrosionseigenschaften durch die Temperung sich nicht in ähnlich ausgeprägten Veränderungen im metallographischen Schliffbild wieder spiegeln, wurde Röntgenbeugung eingesetzt, um die vorliegenden Phasen zu bestimmen (Bild 8).

Die Interpretation der Beugungsdiagramme gestaltet sich jedoch schwierig, da in einer technischen MAB-Legierung, aufgrund der

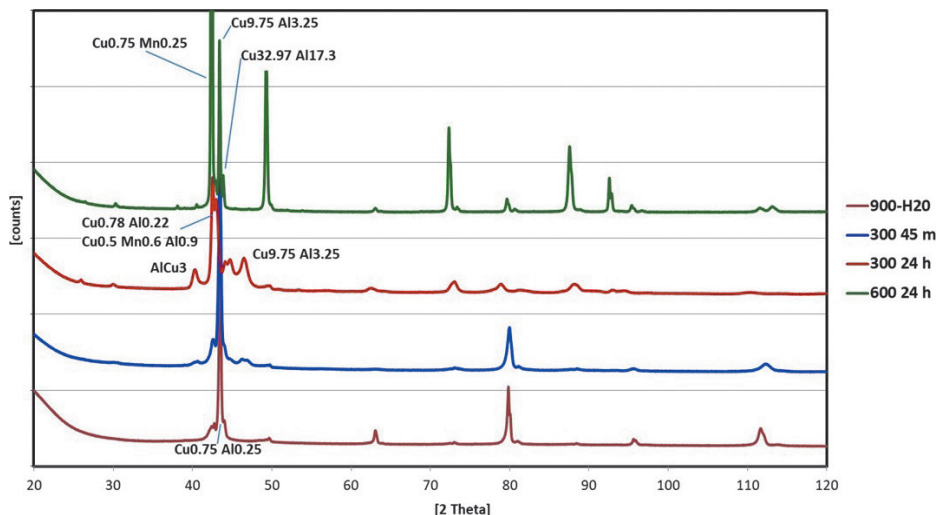


Figure 8: XRD diagrams of MAB samples having undergone different heat treatments.

Bild 8: XRD Diagramme unterschiedlich Wärmebehandelter MAB Proben.

lutions have – due to different alloy components – crystal structures which differ from those in single-element systems.

Therefore, the phases indicated in Figure 8 are those which most closely correspond with the diffraction lines obtained from the sample. Even though a clear identification of individual phases was impossible, it is evident that significant changes were induced by the heat treatments.

The sample heat-treated at 900 °C and quenched in H₂O is thought to have a martensitic crystal structure of the composition Cu₃Al. This structure has been described in the literature several times in the context of shape memory alloys [13, 14].

The sample heat-treated at 300 °C only exhibits minor changes after a short time. After 24 h, however, reflexes of a second phase appear and the intensities of the reflexes are much weaker. Broader reflexes in the pat-

verschiedenen Legierungsbestandteile, die vorliegenden Mischkristalle eine, im Vergleich zu Reinstoffsystemen abweichende Kristallstruktur besitzen.

Die in Bild 8 angegebenen Phasen sind daher jene, welche am ehesten zu den Beugungslinien der Probe passen. Aber auch wenn keine eindeutige Identifikation der einzelnen Phasen möglich ist, so zeigen sich doch die deutlichen Veränderungen, verursacht durch die Wärmebehandlungen.

Bei der von 900 °C in H₂O abgeschreckten dürfte es sich um eine martensitische Kristallstruktur der Zusammensetzung Cu₃Al handeln. Diese Struktur wurden auch in der Literatur in Zusammenhang mit Formgedächtnis-Legierungen bereits mehrfach beschrieben [13, 14].

Die Wärmebehandlungen bei 300 °C zeigt nach kurzer Zeit nur geringe Änderungen, jedoch nach 24 h erscheinen Reflexe einer zweiten Phase und die Intensitäten der Reflexe sind stark verringert. Die Verbreiterung der Reflex-

tern suggest that crystallite sizes are very small.

At higher temperatures (600 °C), the signals become stronger again and at least two phases are present (α and β phase).

4 Conclusions

Heat treatments have shown that the corrosion effects observed in the samples quenched at 900 °C are clearly dependent on the applied potential. It is presumed that a martensitic crystal structure of the composition Cu_3Al is formed.

The transformation of martensite into the phases α and β in additional heat treatments is dependent on both temperature and time. The distances between the corrosion currents will become smaller as a function of the applied potentials.

Heat treatments performed at higher temperatures and for longer times will result in a heavily intergrown microstructure consisting of the phases α and β . The corrosion currents are low and largely independent of the applied potential.

It is thought that the strong intergrowth of the phases α and β is the reason for the increased corrosion resistance: Once the β phase, which is present at the surface, is corroded, the adjacent α phase will prevent further corrosion.

The κ phase is embedded in the matrix and no changes during the heat treatments are observed.

5 Acknowledgements

The authors would like to thank Ms. Victoire Coussin (IUT Bordeaux) and Ms. Ines Saint-Palais (IUT Bordeaux) who assisted in the

Signale deutet darauf hin, dass die Kristallitgrößen sehr klein sind.

Bei höheren Temperaturen (600 °C) sind die Reflexe wieder größer und es liegen zumindest zwei Phasen nebeneinander vor (α - und β -Phase).

4 Schlussfolgerungen

Die Wärmebehandlungen haben gezeigt, dass bei von 900 °C abgeschreckten Proben der Korrosionseffekt deutlich von den angelegten Potential abhängt. Es bildet sich vermutlich eine martensitische Kristallstruktur der Zusammensetzung Cu_3Al .

Die Umwandlung des Martensits in α - und β -Phase, bei weiteren Wärmebehandlungen ist temperatur- und zeitabhängig. Die Abstände der Korrosionsströme in Abhängigkeit von den angelegten Potentialen sinkt.

Wärmebehandlungen bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten führen zu einem Gefüge aus α - und β -Phase, das stark verwachsen ist. Die Korrosionsströme sind weitgehend unabhängig vom angelegten Potential und niedrig.

Die starke Verwachsung von α - und β -Phase dürfte auch der Grund für die erhöhte Korrosionsbeständigkeit sein, denn wenn die oberflächlich gelegene β -Phase korrodiert wurde stoppt die angrenzende α -Phase die weitere Korrosion.

Die κ -Phase ist in die Matrix eingebettet und es sind keine Veränderungen während der Wärmebehandlungen feststellbar.

5 Danksagung

Unser Dank geht an Frau Victoire Coussin (IUT Bordeaux) und Frau Ines Saint-Palais (IUT Bordeaux) die im Rahmen ihrer Praktika an der

experiments during their internships at TU Wien. The authors also thank the Spanish company "J. C. Navalips" for providing the sample material and TU Wien Library for the financial support received through its Open Access Funding Programme.

References / Literatur

- [1] Li, X. Y.; Yan, Y. G.; Ma, L.; Xu, Z. M.; Li, J. G.: Cavitation erosion and corrosion behavior of copper-manganese-aluminum alloy weldment, *Mater. Sci. Eng. A* 382, (2004) 1/2, S. 82–89. DOI:10.1016/j.msea.2004.04.032
- [2] Qin, Z.; Zhang, Q.; Luo, Q.; Wu, Z.; Shen, B.; Liu, L.; Hu, W.: Microstructure design to improve the corrosion and cavitation corrosion resistance of a nickel-aluminum bronze, *Corrosion Science* 139 (2018), S. 255–266. DOI:10.1016/j.corsci.2018.04.043
- [3] Brezina, P.: Heat treatment of complex aluminum bronzes, *Int. Met. Rev.* 27 (1982), S. 77–120. DOI:10.1179/095066082790324379
- [4] Culpán, E. A.; Rose, G.: Corrosion Behaviour of Cast Nickel Aluminium Bronze in Sea Water, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 8, S. 1647–1657. DOI:10.1007/BF00548728
- [5] Hasan, F.; Jahanafrooz, A.; Lorimer, G. W.; Ridley, N.: The Morphology, Crystallography, and Chemistry of Phases in As-Cast Nickel-Aluminum Bronze. *Metall. Trans. A*. 13A (1982) 8, S. 1337–1345. DOI:10.1007/BF02642870
- [6] Cobo, I.; Biezma Moraleda, M. V.; Sánchez, L.: Estudio microestructural de bronzes de aluminio y níquel (NAB) y bronzes de aluminio y manganeso (MAB): efecto de dos reactivos químicos. *Material-ES* 1 (2017) 3, S. 59–62.
- [7] Linhardt, P.; Strobl, S.; Böhm, J.; Biezma Moraleda, M. V.; Haubner, R.: Heat Treatment Effect on the Microstructure and the Corrosion Resistance of Manganese-Aluminum Bronzes. *Practical Metallography*, 58 (2021), S. 72–82. DOI:10.1515/pm-2020-0004
- [8] Mota, N. M.; Tavares, S. S. M.; Nascimento, A.; Zeeman, G.; Biezma Moraleda, M. V.: Failure analysis of a butterfly valve made with Nickel Aluminum Bronze (NAB) and Manganese Aluminum Bronze (MAB), *Engineering Failure Analysis*, 129 (2021), S. 105732. DOI:10.1016/j.engfailanal.2021.105732
- [9] Böhm, J.; Linhardt, P.; Strobl, S.; Haubner, R.; Biezma Moraleda, M. V.: Microstructure of a Heat Treated Nickel-Aluminum Bronze and Its Corrosion Behavior in Simulated Fresh and Sea Water. *Materials Performance and Characterization*, 5 (2016), S. 689–700. DOI:10.1520/MPC20160029
- [10] Cobo Ocego, I.; Biezma Moraleda, M. V.; Linhardt, P.: Corrosion Behavior of Heat-Treated Nickel-Aluminum Bronze and Manganese-Aluminum Bronze in Natural Waters, *Metals* (2022) 12, S. 380. DOI:10.3390/met12030380
- [11] Vander Voort, G. F.: in: *Metallography – Principles and Practice*. ASM International, Materials Park, OH, 3rd printing, 2004
- [12] Linhardt, P.; Kühner, S.; Ball, G.; Biezma, M. V.: Design of a multichannel potentiostat and its application to corrosion testing of a nickel-aluminum bronze, *Materials and Corrosion*, 69 (2017), S. 358–364. DOI:10.1002/maco.201709781
- [13] Adiguzel, O.: Martensitic Transformation and Microstructural Characteristics in Copper Based Shape Memory Alloys, *Key Engineering Materials* 510–511 (2012), S. 105–110. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.510-511.105
- [14] Adiguzel, O.: Ageing dependence and martensite stabilization in copper based shape memory alloys, *Materials Science and Engineering* 60 (2014), S. 012001. DOI:10.1088/1757-899X/60/1/012001

Bibliography

DOI 10.1515/pm-2024-0068

Pract. Metallogr. 61 (2024) 9-10; page 769-782

Open Access. © 2024 the author(s).

published by De Gruyter. 

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License.

ISSN 0032–678X · e-ISSN 2195–8599

Roland Haubner



is Ao.Univ.Prof. at TU-Wien. His fields of activity till now were industrial tungsten production, CVD (Chemical Vapor Deposition) and the low-pressure diamond deposition. He is also involved in materials characterization, ceramics, corrosion and archaeometallurgy.

Suanne Strobl



is working as a scientific officer at the Institute of Chemical Technologies and Analytics (TU-Wien) and is teaching supervisor of metallography. She studied chemistry and her doctoral thesis was about sintered steels.